

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Januar 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/007720 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/10**,
18/28, 59/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/051519

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2004 (16.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03016146.7 16. Juli 2003 (16.07.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAMER, Andreas**
[CH/CH]; Möhrlistrasse 90, CH-8006 Zürich (CH). **FIN-**
TER, Jürgen [DE/CH]; Zeunerstrasse 3, CH-8037 Zürich
(CH). **GERBER, Ulrich** [CH/CH]; Suracherstrasse 15,
CH-8142 Uitikon-Waldegg (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOHARDENING COMPOSITIONS COMPRISING LOW-TEMPERATURE IMPACT STRENGTH MODIFIERS

(54) Bezeichnung: HITZEHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT TIEFTEMPERATUR-SCHLAGZÄHIGKEITSMODIFIKATOREN

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing at least one epoxide adduct A that comprises an average of more than one epoxide group per molecule, at least one polymer B of formula (I), at least one thixotropic agent C based on a urea derivative in a non-diffusing carrier material, and at least one hardener D for epoxy resins, which is activated at an increased temperature. Said composition is used particularly as an adhesive and is provided with exceptionally high impact peel characteristics, especially at low temperatures. The invention further relates to epoxide group-terminal impact strength modifiers of formula (I), which significantly increase the impact resistance in epoxy resin compositions, particularly two-component epoxy resin compositions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer B der Formel (1), mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten. Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentlichen hohen Schlagschälarbeitwert auf, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (1). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeitserhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

WO 2005/007720 A1

5

HITZEHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT TIEFTEMPERATUR-SCHLAGZÄHIGKEITSMODIFIKATOREN

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche bei tiefen Temperaturen bis -40°C gleichzeitig eine hohe Schlagzähigkeit und gute mechanische Eigenschaften aufweisen und insbesondere als einkomponentige Klebstoffe eingesetzt werden können, sowie Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharze bei tiefen Temperaturen.

15

Stand der Technik

In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit herkömmlichen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Stanzen oder
20 Schweißen immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch entstehen Vorteile und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch größere Freiheiten beim Design von Bauteilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen,
25 insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich phosphatierten Stahlblechen, beölten Stahlblechen sowie auf verschiedenen, gegebenenfalls oberflächenbehandelten, Aluminiumlegierungen aufweisen. Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung (Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbussen erhalten
30 bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe im Automobilbau eingesetzt werden, ist die Beständigkeit dieser Klebstoffe gegenüber Reinigungsbädern

und Tauchlackierung (sog. Auswaschbeständigkeit) von grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des
5 weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 90°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und
10 deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, sind eine hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit des Klebstoffes von grösster Wichtigkeit.

Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich zwar durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit aus. Bei schlag-
15 artiger Beanspruchung der Verklebung sind klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen, insbesondere der Automobilindustrie, bei weitem nicht genügen. Ungenügend sind diesbezüglich oft besonders die Festigkeiten bei
20 hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen (< -10°C).

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Sprödigkeit von Epoxidklebstoffen reduziert und damit die Schlagzähigkeit erhöht werden kann: Einerseits kann das Ziel durch die
25 Beimengung von zumindest teilvernetzten hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Weichsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten, eine gewisse Zähigkeitserhöhung erreicht werden.

30 Gemäss der erstgenannten Technik entsprechend der Lehre im Patent US 5,290,857 können Epoxidharze schlagzäher gemacht werden, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxidmatrix eingemischt

wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in Patent US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-Polymere beschrieben.

- 5 Gemäss der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,645 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit Carbonsäuren-terminierten aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden.
- 10 Solche Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

EP 0 343 676 beschreibt einen reaktiven Hotmelt-Epoxidklebstoff mit einem Polyurethan-Epoxid-Addukt. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Prepolymeren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen

15 Epoxidharz einer OH-Funktionalität von grösser 2 derart umgesetzt, dass ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird.

Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit reaktiven Elastomeren wie z.B. synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt betreffend die Zähelastifizierung beruht dabei auf der nur

20 teilweisen Mischbarkeit der Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben. Die Einstellung dieser Überstruktur ist jedoch sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von den

25 Prozessführung während des Härtungsprozesses sehr abhängig. Dies führt dazu, dass eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität sehr schwierig zu erreichen ist.

Als besonders vorteilhaft für die Schlagzähmodifizierung von Epoxidharzen werden in EP 0307666 A1 Elastomere mit Phenolendgruppen

30 beschrieben, die durch Umsetzung von isocyanat-terminierten Prepolymeren mit einem hohen Überschuss an Bisphenolen hergestellt werden. Für die Formulierung mit Epoxiden nachteilig ist der hohe Phenolgehalt, der sich

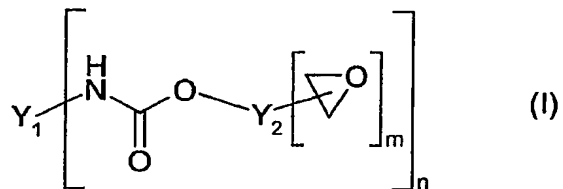
nachteilig auf die Lagerstabilität des formulierten Systems auswirken sowie bei der Aushärtung bei 180 °C zum Ausgasen führen kann.

Für die Heisshärtung der oben beschriebenen Epoxidharze werden meist latente Härter wie Dicyandiamid eingesetzt. Bekannt ist auch die
 5 Heisshärtung mittels Phenolhärtern wie Bisphenolen oder Novolacken. Sie führen zwar vorteilhaft gehärteten Klebstoffen mit hohen Glasübergangstemperaturen, stehen jedoch aufgrund von ökologischen Aspekten in der Diskussion.

10 Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharz-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere kein freies Phenol enthalten und für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, insbesondere auch Temperaturen von
 15 tiefer als -20°C, geeignet sind. Diese Schlagzähigkeitsmodifikatoren sollen vorzugsweise als Bestandteil von bei Raumtemperatur stabilen, einkomponentigen und hitzehärtenden Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffen und Schmelzklebstoffen, geeignet sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz
 20 von Epoxidgruppen-terminierten polymeren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreicht werden kann:



wobei Y_1 für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem
 25 Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht und Y_2 für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids

nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht, und $n = 2, 3$ oder 4 ist, sowie $m = 1, 2$ oder 3 ist. Das Polymer der Formel (I) weist zudem mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

5 Es hat sich gezeigt, dass dieses Polymer der Formel (I) einen guten Schlagzähigkeitsmodifikator darstellt.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung stellt eine Zusammensetzung dar, welche mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül sowie mindestens ein Polymer **B** der Formel
10 (I) sowie mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial, sowie mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, umfasst.

Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist
15 einen ausserordentlich hohen Schlagschälarbeitwert, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf.

Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich mindestens einen Füllstoff **E** und/oder mindestens einen Reaktivverdünner **F** enthalten.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeits-erhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere 1-Komponentigen hitzehärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen sowie bei 2-Komponenten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.
25

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer
30 Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer **B** der Formel (I), mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in

einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Das Epoxid-Addukt **A** ist ein Epoxid-Addukt **A1** oder ein Epoxid-Addukt **A2**.

5 Das Epoxid-Addukt **A1** ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt **A2** ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

10 Die zur Herstellung des Epoxid-Addukt **A1** verwendete Dicarbonsäure ist vorzugsweise eine Dimerfettsäure. Als besonders geeignet gezeigt haben sich dimere C₄ - C₂₀ Fettsäuren, welche C₈ - C₄₀ Dicarbonsäuren darstellen.

Bei den Diglycidylethern handelt es sich vorzugsweise um ein Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von
15 Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung ‚A/F‘ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als
20 Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

Das Epoxid-Addukt **A1** weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

Das Epoxid-Addukt **A2** ist erhältlich durch die Reaktion mindestens
25 eines Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin,
30 Naphthochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-

bis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Als besonders bevorzugter aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon geeignet.

5 Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4,-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon.

Die bevorzugten Diglycidylether sind die bereits für Epoxid-Addukt **A1** beschriebenen Diglycidylether.

Das Epoxid-Addukt **A2** weist eine eher starre Struktur auf.

10

Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwesenheit von Epoxid-Addukt **A1** und Epoxid-Addukt **A2** in Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1.

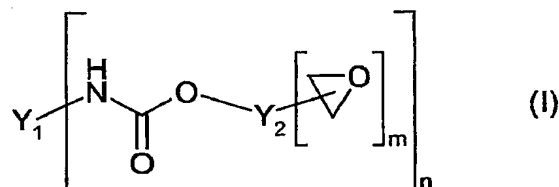
Das Epoxid-Addukt **A** weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 Dalton, vorzugsweise 900 - 4000 Dalton, insbesondere 1000 - 3300 Dalton auf. Unter 'Molekulargewicht' oder 'Molgewicht' wird hier und im Folgenden das Molekulargewichtsmittel M_n verstanden.

Die Herstellung des Epoxid-Adduktes **A** erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise. Vorteilhaft wird am Ende der Adduktierung noch eine Zusatzmenge des oder der für die Adduktierung verwendeten Diglycidylether zugegeben und als Epoxid-Addukt **A**-Vormischung eingesetzt. In dieser Epoxid-Addukt **A**-Vormischung beträgt der Gesamtanteil des oder der nicht reagierten Diglycidylether 12 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 - 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtssumme der Epoxid-Addukt **A**-Vormischung.

Unter 'Gesamtanteil' wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Kommen beispielsweise in der Adduktierung gleichzeitig zwei verschiedene Diglycidylether vor, so ist als Gesamtanteil der Diglycidylether die Summe dieser zwei Diglycidylether zu verstehen.

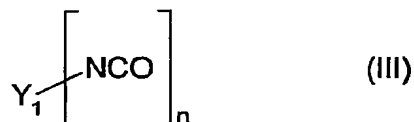
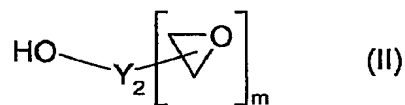
Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gewichtsanteil der Epoxid-Addukt **A**-Vormischung 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 - 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Das Polymer **B** ist durch Formel (I) darstellbar



In Formel (I) stellt Y_1 einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen dar, und Y_2 steht für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen. Des weiteren stehen die Indizes n für $n = 2, 3$ oder 4 und m für $m = 1, 2$ oder 3 . Zudem weist das Polymer **B** mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist;

Das Polymer **B** der Formel (I) ist beispielsweise erhältlich durch die Reaktion einer Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen-terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III):



Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) werden mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein Polyphenol sowie mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet.

In der gesamten hier vorliegenden Schrift werden mit der Vorsilbe „Poly“ in „Polyisocyanat“, „Polyol“, „Polyphenol“ und „Polymerkaptan“ Moleküle bezeichnet, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

5 Als Polyisocyanat sind geeignet Diisocyanate, Triisocyanate oder Tetraisocyanate, insbesondere Di- oder Triisocyanate. Bevorzugt sind Diisocyanate.

Als Diisocyanate sind geeignet aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate, insbesondere handelsübliche
10 Produkte wie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)- bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI), Di-
cyclohexylmethyldiisocyanat (H₁₂MDI), p-Phenyldiisocyanat (PPDI), m-
15 Tetramethylxylylen diisocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, TMDI, MDI, oder TDI.

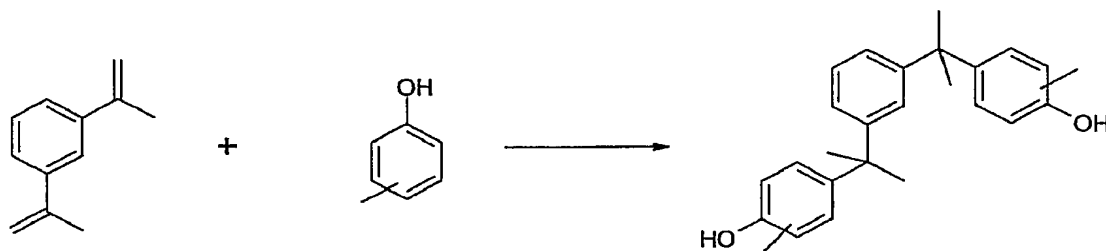
Geeignete Triisocyanate sind insbesondere Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen
20 Absatz beschriebenen Diisocyanate.

Als Polyphenole sind insbesondere geeignet Bis-, Tris- und Tetraphenole. Hierunter werden nicht nur reine Phenole, sondern gegebenenfalls auch substituierte Phenole verstanden. Die Art der Substitution
25 kann sehr vielfältig sein. Insbesondere wird hierunter eine Substitution direkt am aromatischen Kern, an dem die phenolische OH-Gruppe hängt, verstanden. Unter Phenole werden weiterhin nicht nur einkernige Aromaten, sondern auch mehrkernige oder kondensierte Aromaten oder Heteroaromaten verstanden, welche die phenolische OH-Gruppe direkt am Aromaten
30 beziehungsweise Heteroaromaten aufweisen.

Durch die Art und Stellung eines solchen Substituenten wird unter anderem die für die Bildung des Polyurethanprepolymeren der Formel (III) nötige Reaktion mit Isocyanaten beeinflusst.

Besonders eignen sich die Bis- und Trisphenole. Als Bisphenole oder
 5 Trisphenole sind beispielsweise geeignet 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxytoluol, 3,5-Dihydroxybenzoate, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-
 10 hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, Phenolphthalein, Fluorescein; 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), o,o-Diallyl-bisphenol-A, Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder
 15 Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol, Phloroglucin, Gallsäureester, Phenol- oder Kresolnovolacke mit -OH-Funktionalität von 2.0 bis 3.5 sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugte Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol weisen eine chemische
 20 Strukturformel auf, wie sie entsprechend für Kresol als Beispiel nachfolgend gezeigt ist:



Besonders bevorzugt sind schwerflüchtige Bisphenole. Als meist
 25 bevorzugt gelten Bisphenol-M, Bisphenol-S.

Weiterhin wird für die Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet. Dieses Isocyanat-reaktive Polymer weist Isocyanat-reaktive Gruppen auf, die vorzugsweise Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen, sind. Diese Isocyanat-reaktive Polymere weisen vorteilhaft ein Äquivalenzgewicht von 600 - 6000, insbesondere von 600 - 4000, bevorzugt von 700 - 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppen auf.

Insbesondere handelt es sich bei diesen Isocyanat-reaktiven Polymeren um Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Speziell geeignet sind Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 – 30'000 Dalton, Polyoxybutylendiole und -triole, Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 – 8'000 Dalton, sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

-Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, wie beispielsweise solche, die durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol hergestellt werden;

-Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise
5 von Bayer unter dem Namen Lupranol geliefert werden;

-Polyhydroxyterminierte Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus Carboxylterminierten Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere (kommerziell erhältlich unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland) und Epoxiden oder aus Aminoalkoholen hergestellt werden
10 können;

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten
15 Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie
20 beispielsweise ϵ -Caprolacton;

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

25 Vorteilhaft sind die Isocyanat-reaktiven Polymere di- oder höherfunktioneller Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 600 bis 6000 g/OH-Equivalent, insbesondere von 600 bis 4000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise 700 - 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Block-Co-polymeren,
30 Polybutylenglycolen, hydroxylterminierten Polybutadienen, hydroxyl-

terminierten Polybutadien-co-Acrylnitrilen, hydroxylterminierten synthetischen Kautschuken und Gemischen dieser genannten Polyole.

Im Weiteren können als Isocyanat-reaktive Polymere auch mit di- oder höherfunktionellen aminterminierten Polyethylenethern, Polypropylenethern, 5 Polybutylenethern, Polybutadienen, Polybutadien/Acrylnitrilen, wie sie zum Beispiel die unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland vertrieben werden, sowie weiteren aminterminierten synthetischen Kautschuken oder Gemischen der genannten Komponenten verwendet werden.

10 Es ist weiterhin möglich, dass Isocyanat-reaktive Polymere auch kettenverlängert sein können, wie sie gemäss dem Fachmann in bekannter Art und Weise aus der Reaktion von Polyaminen, Polyolen und Polyisocyanate, insbesondere aus Diamine, Diole und Diisocyanaten, hergestellt werden können.

15 Als Isocyanat-reaktive Polymere bevorzugt sind Polyole mit Molekulargewichten zwischen 600 und 6000 Dalton ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockpolymeren, Polybutylenglykolen, hydroxylterminierte Polybutadiene, hydroxylterminierte Polybutadien-Acrylnitril- 20 Copolymere sowie deren Gemische.

Als Isocyanat-reaktive Polymere sind insbesondere bevorzugt α,ω -Polyalkylenglykole mit C_2 - C_6 -Alkylengruppen oder mit gemischten C_2 - C_6 -Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Polypropylenglykol oder 25 Polybutylenglykol.

Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) aus mindestens einem Polyisocyanat, mindestens einem Polyphenol sowie mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer stehen unterschiedliche 30 Möglichkeiten zur Verfügung.

In einem ersten Verfahren, „Eintopfverfahren“ genannt, wird eine Mischung von mindestens einem Polyphenol und mindestens einem Isocyanat-

reaktiven Polymer mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt.

In einem zweiten Verfahren, „2-Schrittverfahren I“ genannt, wird mindestens ein Polyphenol mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer in Unterschuss umgesetzt.

Im dritten Verfahren schliesslich, „2-Schrittverfahren II“ genannt, wird mit mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer mit einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Polyphenol in Unterschuss umgesetzt.

Die drei Verfahren führen zu Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren der Formel (III), die sich bei gleicher Zusammensetzung in der Sequenz ihrer Bausteine unterscheiden können. Es sind alle drei Verfahren geeignet, jedoch ist das „2-Schrittverfahren II“ bevorzugt.

Werden die beschriebenen Isocyanat-endständigen Polymere der Formel (III) aus difunktionellen Komponenten aufgebaut, zeigte sich, dass das Äquivalenz-Verhältnis Isocyanat-reaktives Polymer/Polyphenol bevorzugt grösser als 1.50 und das Äquivalenz-Verhältnis Polyisocyanat/(Polyphenol + Isocyanat-reaktives Polymer) bevorzugt grösser als 1.20 ist.

Wird die durchschnittliche Funktionalität der verwendeten Komponenten grösser als 2, so erfolgt eine raschere Molekulargewichtserhöhung als im rein difunktionellen Fall. Für den Fachmann ist klar, dass die Grenzen der möglichen Äquivalenz-Verhältnisse stark davon abhängen, ob entweder das gewählte Isocyanat-reaktive Polymer, das Polyphenol, das Polyisocyanat oder mehrere der genannten Komponenten eine Funktionalität >2 besitzen. Je nach dem können unterschiedliche Äquivalenz-Verhältnisse eingestellt werden, deren Grenzen durch die Viskosität der resultierenden Polymere bestimmt wird und die experimentell von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

15 / 43

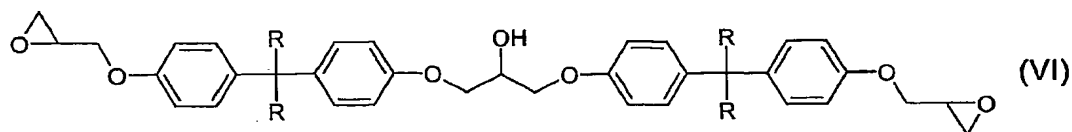
Das Polyurethanprepolymer der Formel (III) weist bevorzugt elastischen Charakter auf und zeigt eine Glasumwandlungstemperatur T_g von kleiner als 0°C .

Die Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) weist 1, 2 oder 3
5 Epoxidgruppen auf. Die Hydroxylgruppe dieser Monohydroxy-Epoxidverbindung (II) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

Solche Monohydroxy-Epoxidverbindungen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin erzeugen. Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von multifunktionellen
10 Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxy-Epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produktgemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem
15 Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind Trimethylolpropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropan-triglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerin-triglycidylether), Pentaerythritriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropandiglycidylether,
20 welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropan-triglycidylether vorkommt, verwendet.

Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der β -Hydroxyether der
25 Formel (VI), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen hergestellt aus Bisphenol-A ($R = \text{CH}_3$) und Epichlorhydrin zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden β -Hydroxyether (VI), die bei der Reaktion von Bisphenol-F ($R = \text{H}$) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.

16 / 43

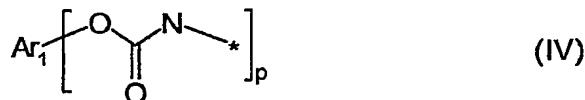


Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer β -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Unterschuss von einwertigen Nukleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.-Aminen, eingesetzt werden.

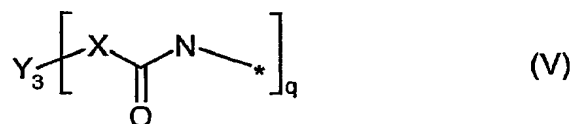
Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Prepolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einsetzen zu müssen.

Zur Umsetzung der Polyurethanprepolymeren der Formel (III) können stöchiometrische Mengen Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) oder ihrer Mischungen eingesetzt werden. Von der Stöchiometrie in Bezug auf dessen Äquivalente OH-Gruppen respektive Isocyanatgruppen kann abgewichen werden. Das Verhältnis $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ beträgt 0.6 bis 3.0, vorzugsweise 0.9 bis 1.5, insbesondere 0.98 bis 1.1.

Das Polymer **B** weist mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist. Dieses Strukturelement lässt sich durch Formel (IV) veranschaulichen. Weiterhin ist gleichzeitig in der Polymerkette des Polymers **B** ein zweites Strukturelement vorhanden, welches sich durch Formel (V) veranschaulichen lässt:



17 / 43



Der Index p steht für die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere $p = 2$ oder 3, während der Index q die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere $q = 2$ oder 3, darstellt. Weiterhin steht X für S, O oder NH, insbesondere für O. Der Rest Ar_1 stellt einen p -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, dar. Der Rest Y_3 stellt einen q -wertigen Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen dar. Schliesslich stellt $*$ in Formel (IV) und (V) die Verbindung die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette dar. Diese Strukturelemente resultieren durch die bereits beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des Polymeren **B**.

Das Polymer **B** weist vorteilhaft einen elastischen Charakter auf und ist weiterhin vorteilhaft in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar.

Das Polymer **B** kann bei Bedarf und je nach der resultierenden Viskosität mit weiteren Epoxidharzen verdünnt werden. Bevorzugt sind hierzu Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F, sowie die weiter unten beschriebenen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner **F**, insbesondere Hexandiol diglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether und Trimethylolpropan triglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Polymeren **B** 5 – 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 – 35 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1

beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes Polyurethanprepolymer **C1**, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolyols mit IPDI und anschliessender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit Caprolactam.

5 Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als
10 besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt
15 vorteilhaft 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur
20 aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe wie 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-
25 N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

30 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters **D** 1 - 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff E. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff E sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs E 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner F. Bei diesen Reaktivverdünnern F handelt es sich insbesondere um:

- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₄ - C₃₀ Alkoholen, z.B. Butanolglycidylether, Hexanolglycidylether, 2-Ethylhexanoether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilylglycidylether etc.

- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₂ - C₃₀ Alkoholen, z.B. Äthylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.

- Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.

- 5 - Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.
- Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoessäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.
- 10 - Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.

Besonders bevorzugt sind Hexandioldiglycidylether, Polypropylen-
15 glycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden Reaktivverdünners F 1 – 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

- 20 Es hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung besonders als einkomponentige Klebstoffe eignen. Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit sowohl bei höheren
- 25 Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen 0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt. Unter hitzestabilen Materialien werden Materialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil
- 30 sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die

Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl insbesondere elektrolytisch verzinkter, 5 feuerverzinkter, beölter Stahl, Bonazink-beschichteter Stahl, und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen 10 Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher sowie tiefer Einsatztemperatur erreicht werden.

Ein solcher Klebstoff wird zuerst mit den zu verklebenden Materialien bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und später ausgehärtet bei einer Temperatur von 15 typischerweise 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C,.

Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschich- 20 tungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders naheliegend sind verwandte Anwendungen in Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

25 Die mittels einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebten Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 100°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und -40°C, insbesondere zwischen 50°C und -40°C zum Einsatz.

30 Die Zusammensetzungen weisen typischerweise Bruchenergie, gemessen nach DIN 11343, von mehr als 10.0 J bei -20°C und mehr als 7.0 J

bei -40°C auf. Bevorzugt sind Bruchenergien von mehr als 11.0 J bei -20°C und von mehr als 9.0 J bei -40°C .

In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis
5 der erfindungsgemässen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden
zusätzlich die beim Epoxid-Addukt **A** entstehenden Hydroxygruppen mit
Polyisocyanat, beziehungsweise einem Polyisocyanat-Prepolymer, umgesetzt.
Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine Warmapplikation erforderlich.

10 Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind neue Epoxidgruppen-
terminierter Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) des Polymeren **B**,
deren detaillierte Konstitution und Wege zur Herstellung bereits weiter vorne
beschrieben worden sind.

Es hat sich gezeigt, dass diese Epoxidgruppen-terminierten
15 Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) Epoxidharz-haltigen Zusammen-
setzungen beigelegt werden können. Es sind Systeme möglich, welche auch
ohne Addukte formuliert werden können. Es sind sowohl einkomponentige als
auch zwei- oder mehrkomponentige Systeme möglich, die raumtemperatur-
härtend oder hitzehärtend sein können. Neben den bereits beschriebenen
20 hitzehärtenden 1-Komponenten Zusammensetzungen eignen sie sich auch gut
bei 2- oder Mehr-Komponenten Epoxidharzzusammensetzungen, ins-
besondere für solche, deren zweite Komponente ein Amin- beziehungsweise
ein Polyaminhärter oder ein Merkaptan- beziehungsweise eine Polymerkaptan-
härter darstellt. Die Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren
25 der Formel (I) werden der Härterkomponente zugegeben, wobei ein oder
mehrere Addukte gebildet werden, oder, vorzugsweise, derjenigen
Komponente zugegeben, welche das Epoxidharz enthält. Weitere, weniger
bevorzugte, Möglichkeiten sind die Zugabe eines Epoxidgruppen-terminierten
Schlagzähigkeitsmodifikators direkt bei der Applikation oder die Zugabe als
30 Bestandteil einer dritten oder weiteren Komponente bei der Applikation.

Die Aushärtungstemperatur solcher 2- oder Mehr-Komponenten-
Epoxidharzzusammensetzungen ist vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C ,

insbesondere zwischen 15°C und 50°C. Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) eignen sich insbesondere als Zusatz zu 2-Komponenten Epoxidharzklebstoffen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit ist hierbei nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt.

- 5 Von besonderem Interesse ist die partielle Vorhärtung der erfindungsgemässen Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikatoren durch Polyamine oder Polymerkaptane, insbesondere durch Diamine und Dimerkaptane. Dadurch kann das 2-Komponentige System so eingestellt werden, dass der Klebstoff durch eine partielle Vorvernetzung eine hoch
10 viskose bis gummiartige Konsistenz erhält, welche die Auswaschbeständigkeit in Waschprozessen bei Temperaturen bis 70°C gewährleistet.

Diese Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe, werden unmittelbar vor der Applikation mit einem 2- oder Mehr-Komponentenmischgerät auf die zu kontaktierenden Materialien aufgetragen. Solche 2- oder
15 Mehrkomponentenklebstoffe können sowohl im Automobilbau als auch im Transportmittelbau (Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge) oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen, aber auch im Bausektor beispielsweise als versteifende Strukturklebstoffe (u.a. Verbundwerkstoffe etc.) eingesetzt werden.

- 20 Ein solcher zweikomponentiger Klebstoff kann beispielsweise derart formuliert sein, dass der Schlagzähigkeitsmodifikators Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

Solche Klebstoffe weisen nach dem Mischen und Aushärten ebenfalls
25 gute Haftung auf den bereits oben beschriebenen Untergründen auf.

Beispiele

- Im Folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die
30 Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle1 aufgelistet.

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniqema
Triphenylphosphin	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (= Bisphenol-S)	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (= DGEBA)	Vantico
Polypropylenglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (= Dicy)	Degussa
Isophoron-diisocyanat (= IPDI)	Degussa-Hüls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (= MDI)	Bayer
2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat (= TMDI)	Degussa-Hüls
Hexandiol diglycidylether	Prümmer
Desmophen 3060 BS (Trifunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Bayer
PolyTHF 2000 / PolyTHF2900 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 bzw. 1450 g/OH-eq.)	BASF
Liquiflex P (Hydroxylterminiertes Polybutadien, OH-Equivalentgewicht = ca. 1200 g/OH-Equivalent)	Petroflex
Priplast 2033 (hydroxyterminierte dimerisierte C18-Fettsäure)	Uniqema
Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan (= TCD-DM)	Aldrich
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol (= hydriertes Bisphenol-A, =A/H)	Aldrich
Bisphenol-A	Fluka AG
4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-bis-(1-Methylethyliden)] (=Bisphenol-M)	Mitsui Chemicals
Resorcin	Fluka AG
Phenolphthalein	Fluka AG
o-Kresol	Fluka AG
Lewatit 1131 (anionisches Ionentauscherharz)	BASF
1,3-Diisopropenyl-benzol (= m-DIPEP)	Cytec

Tabelle1. Eingesetzte Rohstoffe.

25 / 43

Allgemeine Herstellung des Epoxidadduktes **A**, beziehungsweise der Epoxid-Addukt **A**-Vormischung:

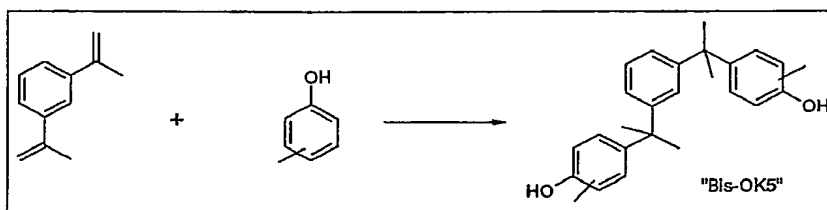
Beispiel für Epoxid-Addukt **A**-Vormischung: **A-VM1**

- 5 Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem
- 10 Reaktionsgemisch **A** zusätzlich 187.0 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxylhaltigen Epoxides

- Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent
- 15 US 5,668,227, Beispiel 1 aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein gelbliches Produkt mit Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen werden, dass im Wesentlichen ein Gemisch von Trimethylolpropandiglycidylether und
- 20 Trimethylolpropantriglycidylether vorliegt.

Beispielhafte Herstellung eines Bisphenols (**Bis-OK5**)



25

864 g (8.0 mol) o-Kresol und 100 g Lewatit-1131 (Katalysator) wurden bei einem Druck von 0.05 bar auf 67°C erwärmt und es wurden 50 ml H₂O (ex Lewatit-1131) abdestilliert. Anschliessend wurde unter N₂-Atmosphäre

26 / 43

während 1. h 316 g (2.0 mol) m-DIPEP zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 105°C anstieg. Es wurde für 3 h bei 95°C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Danach wurde der Katalysator über ein Drahtnetz abfiltriert. Bei einem Druck von 0.05 bar wurde anschliessend die Temperatur während 1 h schrittweise auf 230°C erhöht, wobei insgesamt 500 ml o-Kresol abdestilliert werden konnten. Auf diese Weise wurden 680 g einer hochviskosen, honiggelben Masse mit einem Restmonomergehalt von 0.58 % und einem OH-Gehalt von ca. 5 eq/kg erhalten.

10 Im Folgenden werden unterschiedliche Beispiele der Herstellung des Polymers B der Formel (I) gezeigt.

Beispiel eines Polymers B (erfindungsgemäss): B-01

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Danach wurden 17.7 g Bisphenol-M zugegeben (Verhältnis NCO / OH : 0.45) und es wurde unter Vakuum bei 90°C wiederum bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 2.1% nach 3 h weitergerührt (theoretischer NCO-Gehalt: 2.0%). Anschliessend wurden 78.1 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.9 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 2.51 eq/kg erhalten.

Weitere Polymere B (erfindungsgemäss): B-02 bis B-09

Tabelle 2 weist weitere Beispiele für Polymere, wie sie in erfindungsgemässen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Diese Polymere werden in gleicher Weise wie Beispiel **B-01** hergestellt.

5

Beispiel eines Polymers P (nicht erfindungsgemäss): P-01

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei
10 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Anschliessend wurden 123.7 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der
15 Reaktion wurden 82.5 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 3.15 eq/kg erhalten.

P-01 enthält also keine Polyphenol-Struktureinheiten in der Polymerkette.

20

Weitere Beispiele Polymere P (nicht erfindungsgemäss): P-02 bis P-05

Die Polymere **P-02** bis **P-05** werden nach Tabelle 2 in gleicher Weise wie das Polymer **P-01** beziehungsweise analog zu **B-01** hergestellt. Bei Polymer **P-02** wurde die gleiche Menge Bisphenol-M wie in Beispiel **B-01**
25 verwendet, allerdings wurde Bisphenol-M es ganz am Schluss der Synthese im heissen Polymer gelöst. Das Polymer **P-02** enthält demzufolge freies, ungebundenes Bisphenol-M. Die Polymeren **P-03**, **P-04** und **P-05** enthalten anstelle des Bisphenols-M des Beispiels **B-01** aliphatische Diöle.

30

		B-01	B-02	B-03	B-04	B-05	B-06	B-07	B-08	B-09	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05
Polyole	OH-Zahl [mg/g KOH]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
pTHF2000	57.5	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0			160.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
pTHF2900	40.6							200.0	200.0						
Liquiflex-P	45.0									40.0					
Polyisocyanate	Equiv.Gewicht [g/eq]														
IPDI	111.2	47.5	47.5	47.5			47.5	33.9	33.9	46.8	47.5	47.5	47.5		47.5
TMDI	105.0					45.9								45.9	
Polyphenole	Equiv.Gewicht [g/eq]														
Bisphenol-M	173.0	17.7							12.2	16.9		(17.7*)			
Resorcin	55.1		5.4												
Bisphenol-A	114.2			11.6				7.7							
Bisphenol-S	125.1			12.9											
Phenolphthalein	159.2					15.9									
Bis-OK5	ca. 200						20.2								
Diole	OH-Zahl [mg/g KOH]														
Priplast 2033	207.0												24.2		
TCD-DM	572.0													9.9	
Bisphenol-A/H	467.2														12.2
Epoxide	OH-Zahl [mg/g KOH]														
Trimethylol- propan-di/tri- glycidylether	101.0	78.1	65.7	79.5	74.9	74.9	74.4	50.3	53.0	76.9	117.5	117.5	75.7	69.6	70.2
DGEBA	13.5	82.9	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9	78.0	78.0	82.5	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9
Summe	[g]	426.2	401.5	421.5	418.2	418.7	425	369.9	377.1	423.1	447.9	447.9	430.3	407.4	412.8
End-EP-Gehalt	Epoxidgehalt [eq/kg]	2.51	2.43	2.55	2.53	2.57	2.51	2.25	2.31	2.52	3.15	3.06	2.42	2.48	2.51

*) Bisphenol-M wurde erst nach der Epoxysterminierung des Prepolymers eingelöst

Tabelle 2. Polymere

Thixotropiermittel C

Als Beispiel für ein Thixotropiermittel **C** auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial wurde ein Thixotropiermittel **C** gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Polyurethan-

5 Prepolymer mit oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

Trägermaterial: Blockiertes PolyurethanPrepolymer C1:

600.0 g eines Polyetherpolyols (3000 Dalton; OH-Zahl 57 mg/g KOH)
10 wurden unter Vakuum und Rühren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanat-terminierten Prepolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

15 *Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethan-Prepolymer:*

Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Prepolymeres eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Rühren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten
20 Prepolymers zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1% aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 20%).

25 Beispiel-Zusammensetzungen

Als Beispiele wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 3 und 4 hergestellt.

Als Vergleich zu den erfindungsgemässen Beispielzusammensetzungen **Z-01** bis **Z-09** wurden als nicht erfindungsgemässe Beispiele **Ref-01**
30 der hochstrukturelle Epoxidklebstoff Betamate®-1493 (kommerziell erhältlich von Dow-Automotive, Freienbach, Schweiz), **Ref-02** und **Ref-03**, sowie **X-01** bis **X-04** herangezogen.

Die Klebstoffe wurden nach Applikation auf elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten einen Tag nach Abkühlung der Verklebung auf Raum-

5 temperatur.

	Z-01	Z-02	Z-03	Z-04	Z-05	Z-06	Z-07	Z-08	Z-09
A-VM1 [g]	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
B-01 [g]	36.0								
B-02 [g]		36.0							
B-03 [g]			36.0						
B-04 [g]				36.0					
B-05 [g]					36.0				
B-06 [g]						36.0			
B-07 [g]							36.0		
B-08 [g]								36.0	
B-09 [g]									36.0
C [g]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Dicyanamid (D) [g]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	4.6
Füllstoffgemisch(E) [g]	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Hexandioldiglycidyl- ether (F) [g]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ED-506(F) [g]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZSF [MPa]	19.0	19.6	20.6	21.5	18.5	20.7	19.0	19.7	22.5
BE ¹ bei 50°C [J]	13.7	14.7	14.2	15.6	12.9	15.2	14.2	12.1	15.3
BE ¹ bei 23°C [J]	14.5	15.0	14.2	15.6	13.3	14.9	14.4	14.5	15.8
BE ¹ bei 0°C [J]	13.7	14.1	12.9	15.1	14.5	14.4	15.2	13.2	13.2
BE ¹ bei -20°C [J]	11.9	11.6	11.1	12.9	11.5	11.7	13.3	12.7	13.2
BE ¹ bei -40°C [J]	10.7	9.9	10.2	10.0	9.1	9.6	10.4	10.9	11.9

Tabelle 3. Erfindungsgemässe Zusammensetzungen.

	Ref-01	Ref-02	Ref-03	X-01	X-02	X-03	X-04
A-VM1 [g]		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
P-01 [g]		18.0	36.0				
P-02 [g]				36.0			
P-03 [g]					36.0		
P-04 [g]						36.0	
P-05 [g]							36.0
C [g]		21.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Dicyanamid (D) [g]		4.0	4.6	4.6	4.6	4.5	4.5
Füllstoffgemisch (E) [g]		22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Hexandioldiglycidyl-ether (F) [g]		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ED-506(F) [g]		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZSF [MPa]	19.9	19.8	20.3	13.2	21.0	19.6	19.9
BE ¹ bei 50°C [J]	18.0	14.3	13.8	12.9	9.0	9.7	15.0
BE ¹ bei 23°C [J]	17.8	14.4	13.6	13.4	12.5	10.1	13.8
BE ¹ bei 0°C [J]	16.2	14.0	12.5	11.6	7.2	10.4	12.0
BE ¹ bei -20°C [J]	4.2	11.9	10.3	10.1	5.3	8.7	11.6
BE ¹ bei -40°C [J]	0.5	6.0	5.5	2.9	0.6	2.3	0.4

Tabelle 4. Referenz- und Gegenbeispiele.

Prüfmethoden:5 **Zugscherfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

Schlagschälarbeit (ISO 11343)

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die
5 Zuggeschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss DIN 11343) angegeben.

Resultate:

10 Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabellen 3 und 4 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen (**Z-01** bis **Z-09**) die Kombination von hoher Festigkeit und hoher Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis -40°C erreicht werden kann.

15

Das Referenzbeispiel **Ref-01** (Betamate®-1493, Dow Automotive) zeigt zwar gute Schlagzähigkeitsfestigkeiten bei Temperaturen über 0°C, weist aber bei tiefen Temperaturen, d.h. unter 0°C im Vergleich zu den erfindungsgemässen Klebstoffen bedeutend tiefere Werte auf.

20

Das Referenzbeispiel **Ref-02** enthält mit Polymer **P-01** ein Epoxidgruppen-terminiertes Polymer ohne phenolische Strukturelemente. Dieses Beispiel zeigt zwar im Vergleich zu **Ref-01** erheblich verbesserte Schlagzähigkeitswerte bei Temperaturen bis -20°C, diese fallen jedoch bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu den erfindungsgemässen
25 Zusammensetzungen markant ab.

Das Referenzbeispiel **Ref-03** ist mit **Ref-02** vergleichbar, enthält jedoch einerseits einen höheren Anteil des Epoxidgruppen-terminierten Polymers **P-01** und andererseits einen tieferen Gehalt an Thixotropiermittel **C**. Die erhaltenen Werte sind vergleichbar mit denjenigen, welche mit der
30 Klebstoff-Formulierung **Ref-02** erhalten wurden.

Die nicht erfindungsgemässen Zusammensetzungen **X-01** bis **X-04** enthalten jeweils die Polymere **P02** bis **P05**. **X-01** zeigt eine speziell bei tiefen

Temperaturen deutliche Reduktion der Schlagzähigkeit. **X-02** bis **X-04** weisen anstelle der Phenol-Strukturelemente solche von aliphatische Diolen herrührende Strukturelemente auf. **X-02** bis **X-04** weisen ebenfalls alle eine starke Verminderung der Schlagzähigkeit auf, insbesondere bei tiefen

5 Temperaturen.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten erfindungsgemässen Zusammensetzungen **Z-01** bis **Z-09** zeigen alle gute Bruchenergien. Während die übrigen mechanischen Werte wie Zugscherfestigkeit erhalten bleiben, sind im

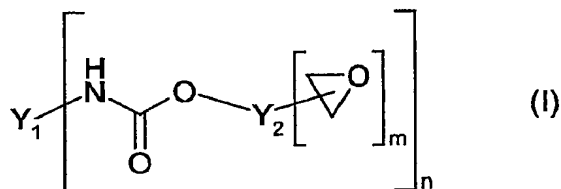
10 Vergleich zu den Referenzbeispielen aus Tabelle 4 besonders die Werte bei Temperaturen zwischen 0°C und -40°C stark verbessert. Dabei ist der positive Effekt im wesentlich unabhängig von den eingesetzten Diisocyanaten und Bisphenolen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend
mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer
Epoxidgruppe pro Molekül;

5

mindestens ein Polymer **B** der Formel (I)



wobei

10

Y_1 für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen
terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren
nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

15

Y_2 für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre
Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen,
aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen
der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

$n = 2, 3$ oder 4 ist;

$m = 1, 2$ oder 3 ist;

20

und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist,
welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden
ist;

25

mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in
einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

sowie

mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

5

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt **A**, erhältlich ist aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether;

10

oder

von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

15

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens eine dimere $C_4 - C_{20}$ Fettsäure, ist und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

20

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P) sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

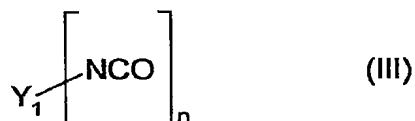
30

5. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B** in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar ist.

5

6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B** aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymere der Formel (III)

10



erhältlich ist.

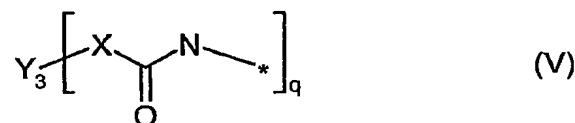
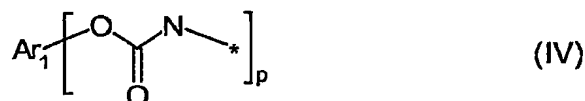
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Herstellprozess des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein, gegebenenfalls substituiertes, Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet wird.

15

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe der Polyoxyalkylenpolyole, Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, Polyhydroxyterminierte Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole ist.

25

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein α,ω - Polyalkylenglykol mit C_2 - C_6 -Alkylengruppen oder mit gemischten C_2 - C_6 - Alkylengruppen, insbesondere ein Polypropylenglykol oder ein Polybutylenglykol ist.
10. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegenden Isocyanat-reaktive Polymer ein Äquivalenzgewicht von 600 – 6'000 g/Equivalent NCO-reaktiver Gruppe , insbesondere von 700 – 2200 g/Equivalent NCO-reaktiver Gruppe besitzt.
11. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das Formel (III) zugrunde liegende Polyisocyanat ein Diisocyanat, bevorzugt HDI, IPDI, TMDI, MDI oder TDI, ist.
12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Polymers **B** gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)



aufweist, wobei

$p = 2, 3$ oder 4 , insbesondere $p = 2$ oder 3 , ist;

$q = 2, 3$ oder 4 , insbesondere $q = 2$ oder 3 , ist;

$X = S, O$ oder NH ; insbesondere $X = O$, ist;

Ar_1 einen p -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

Y₃ einen q-wertigen Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

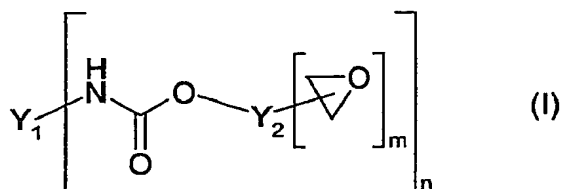
* die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

5

13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil aller Polymere **B** der Formel (I) zwischen 5 und 40 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 7 und 30 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt.
14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittels **C** ein blockiertes Polyurethanprepolymer ist.
15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel **C** das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Diisocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.
16. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5– 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**, beträgt.

18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter **D** ein latenter Härter ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine und Aminoguanidine.
- 5
19. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters **D** 1 – 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 10
20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff **E** vorhanden ist.
- 15
21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs **E** 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 20
22. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppen-tragender Reaktivverdünner **F** vorhanden ist.
- 25
23. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Aushärtung eine Tieftemperatur-Bruchenergie gemessen nach DIN 11343 von mehr als 10 J bei –20°C und von mehr als 7 J bei –40°C und bevorzugt von mehr als 11 J bei –20°C und von mehr als 9 J bei –40°C, aufweist.

24. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator der Formel (I)



wobei

5 Y_1 für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

10 Y_2 für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

$n = 2, 3$ oder 4 ist;

15

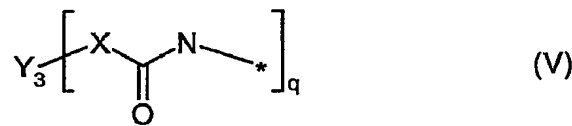
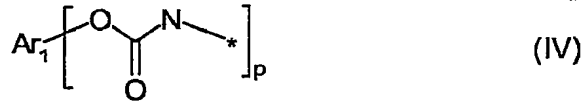
$m = 1, 2$ oder 3 ist;

und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

20

25 25. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Schlagzähigkeitsmodifikator gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)

41 / 43



aufweist, wobei

$p = 2, 3$ oder 4 , insbesondere $p = 2$ oder 3 , ist;

$q = 2, 3$ oder 4 , insbesondere $q = 2$ oder 3 , ist;

5 $X = S, O$ oder NH ; insbesondere $X = O$, ist;

Ar_1 einen p -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

Y_3 einen q -wertigen, gegebenenfalls kettenverlängerten, Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

10 $*$ die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

26. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähigkeitsmodifikator aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) mit einem Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III) erhältlich ist, und dass in der Herstellung dieses Polyurethanprepolymers mindestens ein Polyisocyanat und mindestens ein Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer eingesetzt werden.

20

27. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 als einkomponentiger Klebstoff.

28. Verwendung eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators gemäss einem der Ansprüche 24 - 26 in einem zwei-komponentigen Klebstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass dieser

25

42 / 43

Schlagzähigkeitsmodifikator Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

- 5 29. Verwendung gemäss Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.
- 10 30. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbauklebstoff im Automobilbau verwendet wird.
- 15 31. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 kontaktiert werden und einen späteren Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G59/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/23466 A (GEORGIA TECH RES CORP ; LU DAOQIANG (US); WONG CHING PING (US)) 5 April 2001 (2001-04-05) page 3, lines 1-15 pages 6-8 examples 1-3	1-31
A	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) examples 1-3; table 1	1-31
X	EP 0 781 790 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2 July 1997 (1997-07-02) example 1	24,26
	----- --/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2004

Date of mailing of the international search report

12/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 533 983 A (HIROSAWA FRANK N) 13 October 1970 (1970-10-13) columns 5-6; claims 1,9,10,12	24
A	column 2, lines 60-63 column 1, line 23	1-23, 27-31
X	GB 1 326 669 A (KOELBEL H) 15 August 1973 (1973-08-15) example 1	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0123466	A	05-04-2001	AU 7722300 A WO 0123466 A1 US 6740192 B1	30-04-2001 05-04-2001 25-05-2004
DE 19858921	A	21-06-2000	DE 19858921 A1 AT 277117 T AU 1975700 A BR 9916372 A CA 2355611 A1 CN 1330684 T CZ 20012245 A3 DE 59910606 D1 WO 0037554 A1 EP 1155082 A1 HU 0104671 A2 JP 2002533511 T PL 349508 A1 SK 8632001 A3 TR 200101730 T2 US 6776869 B1 ZA 200104980 A	21-06-2000 15-10-2004 12-07-2000 18-09-2001 29-06-2000 09-01-2002 14-11-2001 28-10-2004 29-06-2000 21-11-2001 28-03-2002 08-10-2002 29-07-2002 06-11-2001 22-10-2001 17-08-2004 18-09-2002
EP 0781790	A	02-07-1997	DE 19549028 A1 CA 2193934 A1 EP 0781790 A1 JP 9194814 A	03-07-1997 29-06-1997 02-07-1997 29-07-1997
US 3533983	A	13-10-1970	NONE	
GB 1326669	A	15-08-1973	DE 2043645 A1 AU 3296071 A BE 772081 A1 DE 2062068 A1 ES 394747 A1 FR 2108217 A5 NL 7112088 A NL 7117303 A ZA 7105924 A	16-03-1972 08-03-1973 02-03-1972 29-06-1972 01-03-1974 19-05-1972 07-03-1972 20-06-1972 28-06-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051519

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G59/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/23466 A (GEORGIA TECH RES CORP ; LU DAOQIANG (US); WONG CHING PING (US)) 5. April 2001 (2001-04-05) Seite 3, Zeilen 1-15 Seiten 6-8 Beispiele 1-3	1-31
A	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Beispiele 1-3; Tabelle 1	1-31
X	EP 0 781 790 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Beispiel 1	24, 26
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zugeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051519

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 533 983 A (HIROSAWA FRANK N) 13. Oktober 1970 (1970-10-13) Spalten 5-6; Ansprüche 1,9,10,12 Spalte 2, Zeilen 60-63	24
A	Spalte 1, Zeile 23	1-23, 27-31
X	----- GB 1 326 669 A (KOELBEL H) 15. August 1973 (1973-08-15) Beispiel 1 -----	24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0123466	A	05-04-2001	AU	7722300 A	30-04-2001
			WO	0123466 A1	05-04-2001
			US	6740192 B1	25-05-2004
DE 19858921	A	21-06-2000	DE	19858921 A1	21-06-2000
			AT	277117 T	15-10-2004
			AU	1975700 A	12-07-2000
			BR	9916372 A	18-09-2001
			CA	2355611 A1	29-06-2000
			CN	1330684 T	09-01-2002
			CZ	20012245 A3	14-11-2001
			DE	59910606 D1	28-10-2004
			WO	0037554 A1	29-06-2000
			EP	1155082 A1	21-11-2001
			HU	0104671 A2	28-03-2002
			JP	2002533511 T	08-10-2002
			PL	349508 A1	29-07-2002
			SK	8632001 A3	06-11-2001
			TR	200101730 T2	22-10-2001
			US	6776869 B1	17-08-2004
			ZA	200104980 A	18-09-2002
EP 0781790	A	02-07-1997	DE	19549028 A1	03-07-1997
			CA	2193934 A1	29-06-1997
			EP	0781790 A1	02-07-1997
			JP	9194814 A	29-07-1997
US 3533983	A	13-10-1970	KEINE		
GB 1326669	A	15-08-1973	DE	2043645 A1	16-03-1972
			AU	3296071 A	08-03-1973
			BE	772081 A1	02-03-1972
			DE	2062068 A1	29-06-1972
			ES	394747 A1	01-03-1974
			FR	2108217 A5	19-05-1972
			NL	7112088 A	07-03-1972
			NL	7117303 A	20-06-1972
			ZA	7105924 A	28-06-1972

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 January 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/007766 A1

(51) International Patent Classification⁷: **C09J 163/00**,
C08L 63/00

(21) International Application Number:
PCT/US2004/021659

(22) International Filing Date: 7 July 2004 (07.07.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/485,254 7 July 2003 (07.07.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.** [US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **LUTZ, Andreas** [DE/CH]; Kathrinhof 84A, CH-8852 Altendorf (CH). **ROHRER, Paul** [CH/CH]; Feldstrasse 50, CH-8704 Herrliberg (CH). **SCHÖNBÄCHLER, Hans** [CH/CH]; Seestrasse 5, CH-8846 Willerzell (CH).

(74) Agent: **SIMS, Norman, L.**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ADHESIVE EPOXY COMPOSITION AND PROCESS FOR APPLYING IT

(57) Abstract: The invention is a composition comprising applying to a substrate a stream of an adhesive comprising: one or more epoxy resins; one or more rubber modified epoxy resins; one or more toughening compositions comprising the reaction product of one or more isocyanate terminated prepolymers and one or more capping compounds having one or more phenolic, benzyl alcohol, aminophenyl, or benzylamino groups wherein the reaction product is terminated with the capping compounds; one or more curing agents for epoxy resins and one or more catalysts which initiate cure at a temperature of 100°C or greater; and optionally; fillers adhesion promoters, wetting agents or rheological additives useful in epoxy adhesive compositions; wherein the adhesive composition has a viscosity at 45°C of 20 Pa.s to 400 Pa.s. The composition can be used as an adhesive and applied as a stream using a high speed streaming process.

WO 2005/007766 A1

ADHESIVE EPOXY COMPOSITION AND PROCESS FOR APPLYING IT

This invention relates to an epoxy based adhesive containing a toughening agent and a method of applying such adhesive using a streaming process.

5 Epoxy resin based adhesives are used to bond a variety of different substrates together. In the automotive industry, epoxy resin adhesives are used to bond certain parts together, and are known as structural adhesives. A structural adhesive is an adhesive which bonds parts of the body structure of an automobile together. The problem with epoxy resins as used in adhesive compositions is that the epoxy resins are somewhat brittle and subject to
10 fracturing when impacted. This tendency to fracture can be reduced by the addition of toughening agents. The problem with the use of toughening agents is that such toughening agents tend to increase the viscosity of the composition and the increased viscosity limits the method and speed of application. Mülhaupt, U.S. Patent 5,278,257 discloses an epoxy resin containing (a) copolymer based on at least one 1,3-diene and at least one polar, ethylenically
15 unsaturated comonomer and (b) a phenol-terminated polyurethane, polyurea or polyurea urethane. The adhesives disclosed in Mülhaupt are excellent structural adhesives. Because these adhesives are very viscous, they are not useful in some high-volume applications which require high application speeds.

 In particular these materials are applied generally as an extruded bead
20 directly on the surface and have a viscosity of from 150 to 600 Pa.s. measured at 45°C. In another application these adhesives are applied using swirl techniques at a viscosity of 100 Pa.s. The process of applying an adhesive using an extruded bead is too slow for many high speed applications. The swirl process is a faster application but is not ideal for high-volume structural applications.

25 What is needed is a process for applying structural adhesives based on epoxy resins wherein the adhesive can be applied fast and in high-volume.

The invention is a method of applying an adhesive composition comprising applying to a substrate a stream of an adhesive comprising:

- A) one or more epoxy resin;
- B) one or more rubber modified epoxy resins;
- 5 C) one or more toughening compositions comprising the reaction product of one or more isocyanate terminated prepolymers and one or more capping compounds having one or more bisphenolic, phenolic, benzyl alcohol, aminophenyl or, benzylamino moieties wherein the reaction product is terminated with the capping compounds;
- 10 D) one or more curing agents and one or more catalysts for epoxy resins which initiates cure at a temperature of 100°C or greater; and
- E) optionally; fillers, adhesion promoters, wetting agents or rheological additives useful in epoxy adhesive compositions;

wherein the adhesive composition has a viscosity at 45°C of 20 Pa.s to 400 Pa.s. preferably
15 20 to 150 Pa.s. The isocyanate terminated prepolymer is the reaction product of an aliphatic polyisocyanate and a hydroxyl or amine terminated polyether wherein the polyether may contain urea or urethane linkages in the backbone. The capping compound comprises one or more aromatic or bisaromatic rings with one or more hydroxyl, amino, methyl amine or methylol groups attached to one or more of the aromatic rings. Where the capping
20 compound contains more than one aromatic ring, the aromatic rings are bonded together through a carbon to carbon bond between two carbons on the aromatic rings, an alkylene, oxygen, carbonyl, carbonyloxy, or amido group and the aromatic rings may further be substituted with one or more alkyl, amino, alkylamino and/or hydroxyl groups provided such group does not interfere with the reaction of hydroxyl and/or amino groups with
25 isocyanate groups. The reaction product has a crosslinking density such that the viscosity of the reaction product is as described herein at 45°C.

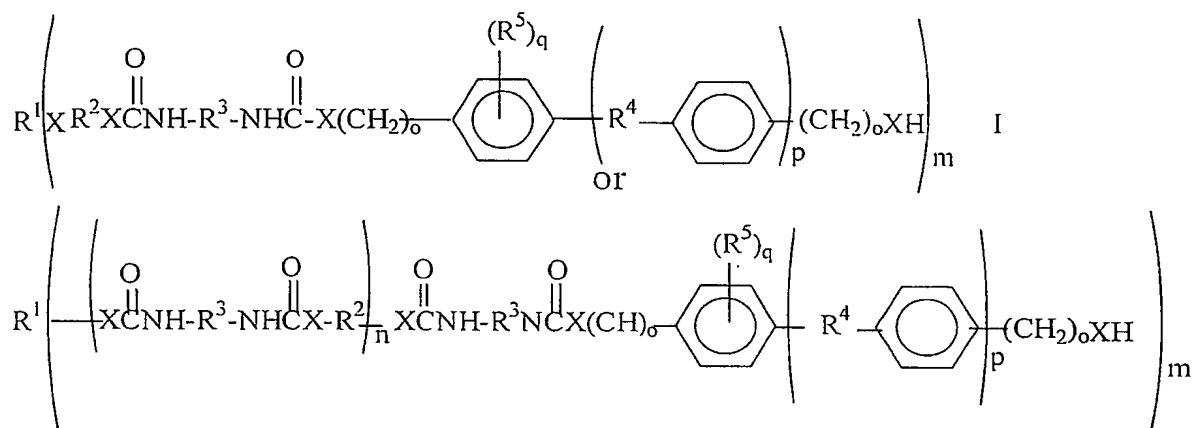
Further the invention is a method of applying the adhesive composition by applying it to a substrate in the form of a stream of the adhesive. This can performed using a high speed streaming apparatus.

The streamable adhesive can be applied at a speed of 200 to 400 millimeters (mm) per second. The adhesive used in the invention can be formulated to have relatively low viscosity yet provide a high strength bond.

The toughening agents comprise the reaction product of one or more
5 isocyanate terminated prepolymers with one or more capping agents, wherein the isocyanate used to prepare the prepolymer has aliphatic and/or cycloaliphatic groups. Preferably, the prepolymer has a molecular weight so as to result in a low viscosity adhesive composition. Preferably, the viscosity of the prepolymer is from 20 Pa.s. or greater, more preferably 100 Pa.s. or greater. Preferably, the prepolymer has a viscosity of 1000 Pa.s. or less and more
10 preferably 800 Pa.s. or less. In order to achieve the desired viscosity of the toughening agent, the number of branches of the isocyanate prepolymer and the crosslink density of the ultimate reaction product must be kept low. The number of branches of the prepolymer is directly related to the functionality of the raw materials used to prepare the isocyanate terminated prepolymer. Functionality refers to the number of reactive groups in the
15 reactants. Preferably the number of branches in the prepolymer is 6 or less and more preferably 4 or less. Preferably the number of branches is 1 or greater and more preferably 2 or greater. Crosslink density is the number of attachments between chains of polymers. At higher crosslink densities the viscosity of the reaction product is higher. The crosslink density is impacted by the functionality of the prepolymer and by the process conditions. If
20 the temperature of the reaction to prepare the toughening agent is kept relatively low, crosslinking can be minimized. Preferably the crosslink density is 2 or less and more preferably 1 or less. Preferably, the molecular weight of the prepolymer is 8,000 (Mw) or greater, and more preferably 15,000 (Mw) or greater. Preferably, the molecular weight of the prepolymer is 40,000 (Mw) or less, and more preferably 30,000 (Mw) or less.
25 Molecular weights as used herein are weight average molecular weights determined according to GPC analysis. The amount of capping agent reacted with the prepolymer should be sufficient to cap substantially all of the terminal isocyanate groups. What is meant by capping the terminal isocyanate groups with a capping agent is that the capping agent reacts with the isocyanate to place the capping agent on the end of the polymer. What
30 is meant by substantially all is that a minor amount of free isocyanate groups are left in the prepolymer. A minor amount means an amount of the referenced feature or ingredient is present which does not impact in any significant way the properties of the composition.

Preferably, the ratio of capping agent equivalents to isocyanate prepolymer equivalents is 1:1 or greater, more preferably 1.5:1 or greater. Preferably, the equivalents ratio of capping agent to isocyanate of prepolymer is 2.5:1 or less and more preferably 2:1 or less.

Preferably, the reaction product corresponds to one of the formulas I or II:



5

R¹ is independently in each occurrence a C₂₋₂₀ m-valent alkyl moiety;

R² is independently in each occurrence a polyether chain;

R³ is independently in each occurrence an alkylene, cycloalkylene or mixed alkylene and cycloalkylene moiety, optionally containing one or more oxygen or sulfur atoms;

10 R⁴ is a direct bond or an alkylene, carbonyl, oxygen, carboxyloxy, or amido moiety;

R⁵ is independently in each occurrence an alkyl, alkenyl, alkoxy, aryloxy or aryloxy moiety with the proviso that if p=1, then q=0;

X is O or -NR⁶ with the proviso that X is O where p is 1; and that where p is 0, X is O in at least one occurrence;

15 R⁶ is independently in each occurrence hydrogen or alkyl;

m is independently in each occurrence a number of 1 to 6;

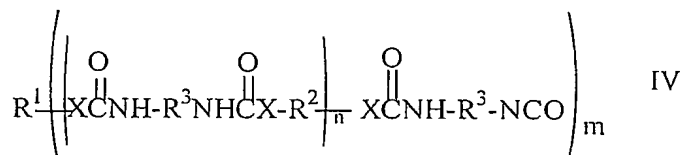
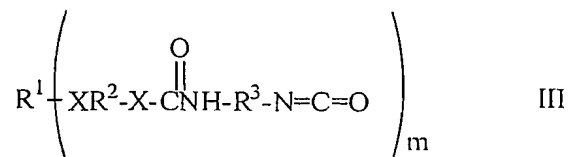
n is independently in each occurrence a number of 1 or greater;

o is independently in each occurrence 0 or 1 if p is 0 and 0 if p is 1;

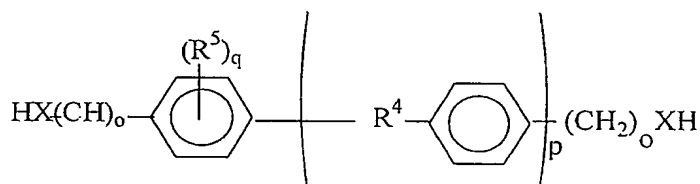
p is independently in each occurrence 0, or 1; and

q is independently in each occurrence a number of from 0 to 1.

The isocyanate terminated prepolymer corresponds to one of formulas III and IV



5 and capping compound corresponds to formula V



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , m, n, o, p and q are as defined hereinbefore.

R^4 is preferably a direct bond or an alkylene, oxygen, carbonyl, carbonyloxy, or amido moiety. More preferably, R^4 is a direct bond or a C_{1-3} straight or branched alkylene moiety.

Preferably R^5 is independently in each occurrence an alkyl, alkenyl, alkyloxy or aryloxy moiety with the proviso that if $p=1$ then $q=0$. More preferably R^5 is a C_{1-20} alkyl, C_{1-20} alkenyl, C_{1-20} alkoxy or C_{6-20} aryloxy moiety. More preferably, R^5 is a C_{3-15} alkyl or C_{2-15} alkenyl moiety.

Preferably, o is 0.

The polyether polyol or polyamine used to prepare the isocyanate terminated prepolymer of formula (III) can be any conventional polyether polyamine or polyol known to those skilled in the art. In order to prepare the prepolymer, the polyether polyol or

polyether polyamine is reacted with an equivalents excess of a polyisocyanate in the presence of a polyaddition catalyst under conditions such that the hydroxyl or amino groups react with the polyisocyanate to form an isocyanate functional adduct of formula (III). If the starting compound is a polyether having two or more amino groups the prepolymer contains urea groups. If it is a polyether polyol the resulting prepolymer contains urethane groups. In order to produce the prepolymer of formula (IV) the starting compound is a C₂₋₂₀ mono or poly alcohol or amine. In this case the starting compound is reacted with a polyether polyol or a polyether polyamine and an equivalents excess of a polyisocyanate in the presence of a polyaddition catalyst under conditions such that an isocyanate functional prepolymer is prepared. Conventional polyaddition conditions are used for this reaction step. In prepolymer preparation, an excess of the polyisocyanate is reacted with the polyether polyol or polyamine so as to provide or result in the preparation of an isocyanate functional prepolymer. Preferably, the equivalent ratio of polyisocyanate with respect to the total of hydroxy and/or amino groups is 1.5:1 or greater and more preferably 2:1 or greater. Preferably, the equivalent ratio is 3.5:1 or less and more preferably 3:1 or less.

The polyether polyols or polyamines useful in the invention is any polyether or polyamine which can form a prepolymer with the polyisocyanate and when capped with the phenol provides a prepolymer having the desired viscosity characteristics described hereinbefore. The polyether polyols or polyamines comprise a series of hydrocarbon groups separated by oxygen atoms and terminated with hydroxyl, or primary or secondary amines (preferably primary amines). Preferably, the polyether is a polyalkylene ether, which is a series of alkylene groups alternating with oxygen atoms. Preferably, the polyalkylene polyether has a molecular weight of 400 (Mw(weight average)) or greater, and more preferably 1000 (Mw) or greater. Preferably, the polyalkylene polyether has a molecular weight (Mw) of 8000 or less, and more preferably 3000 (Mw) or less. Polyalkylene as used in this context refers to a polyether having repeating units containing straight or branched chain alkylene groups. Preferably, the alkylene group is from 2 to 6 carbons, and can be straight or branched chain, more preferably from 2 to 4 carbon atoms and most preferably 3 to 4 carbon atoms. Preferably, the alkylene groups are derived from ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or tetrahydrofuran. Preferably, the polyether polyols or polyamines which are used to prepare the prepolymer have a functionality of 2 to 6, more preferably 2 to 4, even more preferably from 2 to 3 and most preferably 2. The polyether

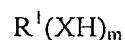
polyols or polyamines may also contain the residue of an initiator compound used to initiate polymerization of the alkylene oxide or tetrahydrofuran to make the polyalkylene polyether via techniques known to those skilled in the art. In a preferred embodiment the polyether is derived from tetrahydrofuran.

5 In the formulas used herein R^2 represents the residue of a polyether segment of the polymers represented. As used herein residue means that the polyether remaining is that portion except for the end groups X which are separately identified in the formulas (I) to (IV).

The polyether residue preferably has a molecular weight (weight average) of
10 400 or greater, more preferably 1000 or greater and most preferably 1500 or greater. The polyether residue preferably has a molecular weight of 8000 or less, more preferably 6000 or less and most preferably 3000 or less.

Starting compounds which are useful to produce prepolymers of the formula II in this invention are compounds having 1 to 8, preferably 2 to 8, more preferably 2 to 4,
15 most preferably 2 to 3 active hydrogens. Preferable starting compounds include, for example, alcohols, glycols, low molecular weight polyols, glycerin, trimethylol propane, pentaerythritol, glucosides, sugars, ethylene diamine, diethylene triamine, and the like. Particularly, suitable glycols include ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,2-butylene glycol, 1,3-butylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,2-pentylene glycol,
20 1,3-pentylene glycol, 1,4-pentylene glycol, 1,5-pentylene glycol, neopentyl glycol and various hexane diols, mixtures thereof and the like. Preferred starting compounds are trifunctional such as trimethylol propane.

In the formulas used herein, R^1 is the residue of a starting compound or a polyaddition initiator for the polyether, respectively, well known to those skilled in the art.
25 The starting compounds and initiators useful herein preferably correspond to the formula



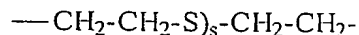
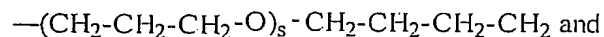
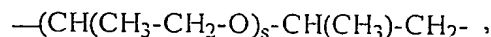
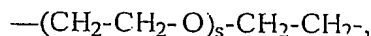
wherein R^1 , X and m are previously defined. Preferably the initiator is hydroxyl functional. Preferably R^1 is independently in each occurrence a C_{2-20} m-valent alkyl group. More preferably R^1 is independently in each occurrence a C_{2-8} m-valent alkyl group and even more
30 preferably a C_{2-6} alkyl group. R^1 is independently in each occurrence a 2 to 6 valent, more

preferably 2 to 4 valent and most preferably 2 to 3 valent. Preferably X is 0. Preferably, m is a number of 2 to 6, even more preferably a number of 2 to 4 and most preferably 2 to 3.

The isocyanates useful in preparing the prepolymer and toughening agent of the invention include all aliphatic polyisocyanates. Aliphatic is used herein means that the isocyanate has in its backbone moieties which are not aromatic, and preferably moieties of alkylene, cycloalkylene or a mixture thereof. Further, the aliphatic, such as alkylene and/or cycloalkylene, moieties may contain one or more oxygen or sulfur atoms. Poly is used herein means two or more. Polyisocyanates mean isocyanate which have on average two or more isocyanate groups. Preferably, the isocyanates are isocyanates having from 2 to 3 isocyanate groups on average and more preferably, on average, 2 isocyanate moieties. Preferred polyisocyanates correspond to the formula



wherein R^3 is as defined hereinbefore. Preferably, R^3 is independently in each occurrence a C_{1-20} alkylene, cycloalkylene or mixed alkylene and cycloalkylene moiety, optionally containing one or more oxygen or sulfur atoms in the alkylene and/or cycloalkylene chains. Mixed alkylene and cycloalkylene means a moiety that contains both straight and/or branched chains and cyclic alkylene rings. More preferably, R^3 is ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, heptamethylene, octamethylene, decamethylene, dodecamethylene, tetradecamethylene, hexadecamethylene, octadecamethylene, eicosamethylene; moieties corresponding to the formulas:



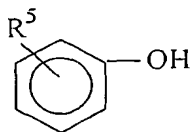
in which s is independently in each occurrence 1 to 20; or

cyclopenthalene, cyclohexalene, cycloheptalene or two or more of such cycloalkylene groups bonded through a direct bond or bonded through an alkylene group.

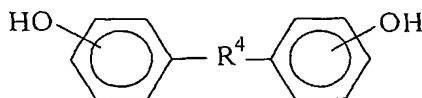
Among preferred isocyanates are ethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, octamethylene diisocyanate, decamethylene diisocyanate, dodecamethylene diisocyanate, tetradecamethylene diisocyanate, hexadecamethylene diisocyanate, octadecamethylene diisocyanate, eicosamethylene diisocyanate, cyclohexamethylene diisocyanate, cyclopenthalene diisocyanate, or cycloheptalene diisocyanate, or bis-cyclohexalene, cyclohexylmethylenediisocyanate, and the like. A most preferred isocyanate is hexamethylene diisocyanate.

The capping agent useful in this invention is any phenol, benzyl alcohol, aromatic amine, or benzyl amine as described herein which is liquid or can be dissolved in the polyether used and which under defined reaction conditions herein reacts with the isocyanate groups of the prepolymer to cap the isocyanate groups.

Preferably, the capping agent is a phenol or a benzyl alcohol. In one preferred embodiment the phenol is an alkyl substituted phenol and preferably the alkyl group is a C₁₋₂₀ alkyl moiety, more preferably C₂₋₁₅ alkyl moiety and most preferably a C₈₋₁₂ alkyl moiety. Preferably, the phenols correspond to the following formula



wherein R⁵ is more preferably a C₁₋₂₀ alkyl moiety, even more preferably a C₂₋₁₅ alkyl and most preferably a C₈₋₁₂ alkyl moiety. The size and location of the alkyl group on the phenol must not hinder or prevent the reaction of the hydroxyl group on the phenol with the isocyanate moieties on the prepolymer. In another embodiment the phenol is a bisphenol. The bisphenol is structured such that the two aromatic rings are bonded to each other by a direct bond or through an alkylene, carboxyl, sulfinyl, sulfonyl or an alkyl substituted silane moiety. Preferably, the aromatic rings are bonded by a direct bond or an alkylene moiety. Preferably, the alkylene moiety is C₁₋₂₀ straight or branched chain, more preferably C₁₋₃ straight or branched chain alkylene. Preferably, the bisphenolic compound corresponds to the formula



wherein R⁴ is defined hereinbefore. Among preferred phenolic compounds are bisphenol A, bisphenol F, 3-(n-penta-8'-decenyl)phenol and o-allylphenol.

The toughening agent is prepared according to the following process. The first step is to determine whether the capping agent to be used is a solid or a liquid. If the capping agent to be used is a solid, it is dissolved in the polyether to be used. This process to dissolve the capping agent can be performed at elevated temperatures, that is, temperatures necessary to dissolve the capping compound in the polyether. Preferably, such temperatures are 100°C or greater, and most preferably 130°C or greater, and preferably 150°C or less, and most preferably 140°C or less. If the capping agent is liquid, it is added later in the process.

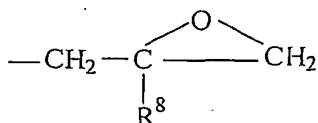
The polyether with solid capping agent compound dissolved therein is thereafter contacted with the polyisocyanate in the presence of a catalyst suitable for catalyzing the reaction between hydroxyl groups and isocyanate groups (a condensation catalyst). This contacting generally results in an exotherm. The capping agent and polyisocyanate are allowed to react until a prepolymer is formed which has isocyanate reactive moieties and substantially no hydroxyls present from the polyalkylene polyether. Generally, an equivalent excess of isocyanate is used to achieve this. Preferably, an excess of isocyanate equivalents of 0.5 or greater is preferred, more preferably 1 or greater is more preferred, and 2.5 or less is preferred and more preferred is 2 or less. Generally, this reaction will take 30 minutes or more, more preferably 60 minutes or more, preferably 120 minutes or less, and more preferably 100 minutes or less.

This reaction is performed in the presence of a condensation catalyst. Examples of such catalysts include the stannous salts of carboxylic acids, such as stannous octoate, stannous oleate, stannous acetate, and stannous laurate; dialkyltin dicarboxylates, such as dibutyltin dilaureate and dibutyltin diacetate; tertiary amines and tin mercaptides. Preferable condensation catalysts for this reaction are dibutyltin-dilaureate, tin-II-octoate and diazabicyclooctane. The amount of catalyst employed is generally between 0.005 and 5

percent by weight of the mixture catalyzed, depending on the nature of the isocyanate. More preferably, the catalyst is used in an amount of 0.002 percent by weight of the reaction mixture or more, most preferably 0.01 percent by weight of the reaction mixture or more. More preferably, the catalyst is used in an amount of 0.2 percent by weight of the reaction mixture or less, and most 0.05 percent by weight of the reaction or less.

If the capping compound is dissolved in the polyether, it is important to cool this reaction to keep the temperature below that temperature at which the prepolymer undergoes significant crosslinking. Preferably, the reaction mixture is cooled to a temperature of 90°C or less, and more preferably 80°C or less. If the capping agent to be used is a liquid after the completion of the reaction of the polyether with the polyisocyanate has occurred, the reaction mixture is cooled to a temperature below that temperature at which significant crosslinking could occur, and the capping agent is added to the reaction mixture. Preferably, the reaction mixture is cooled to a temperature of 90°C or less, and more preferably 80°C or less. The capping agent and isocyanate functional prepolymer are reacted for a sufficient time to cap the isocyanate moieties with the capping agent. Preferably, this reaction continues for a period of 20 minutes or greater, more preferably 50 minutes or greater, preferably the reaction is continued for a period 120 minutes or less, and more preferably 80 minutes or less. The catalyst from the previous step is present so as to catalyze the reaction of this step. The resulting reaction mixture is thereafter useful to prepare an epoxy adhesive formulation.

One component of the adhesive composition is an epoxide resin, such as those disclosed in U.S. Patent 4,734,332, incorporated herein by reference, in particular column 2, line 66 to column 4, line 24. Epoxide resins which may be employed in the compositions of the invention are those which contain groups illustrated in the following formula



wherein R⁸ is hydrogen or C₁₋₄ alkyl, preferably hydrogen or methyl and most preferably hydrogen. Preferably, the epoxy resin is a rigid epoxy resin or a mixture of rigid epoxy resins and flexible epoxy resins wherein no more than 10 percent by weight of the epoxy resins include a flexible epoxy resin. As used herein, rigid epoxy resins refer to epoxy resins having bisphenol moieties in the backbone of the epoxy resin. Representative of preferred bisphenol resins useful in this invention are those disclosed in U.S. Patent 5,308,895 at column 8, line 6, incorporated herein by reference and represented by Formula 6. Preferably the rigid epoxy resin is a liquid epoxy resin or a mixture of a solid epoxy resin dispersed in a liquid epoxy resin. The most preferred rigid epoxy resins are bisphenol-A based epoxy resins and bisphenol-F based epoxy resins.

Flexible epoxy resins as used herein refer to epoxy resins having elastomeric chains in the backbone. Representative of such elastomeric chains are polyether chains which are preferably prepared from one or more alkylene oxides. Representative examples of these flexible epoxy resins are those described in U.S. Patent 5,308,895 at column 8, line 9 and formula 9 and the description thereof following, incorporated herein by reference. Preferably the flexible epoxy resin contains in its backbone ethylene oxide, propylene oxide or a mixture thereof.

Another component is a rubber-modified epoxy resin. Preferably, the adhesive of the invention includes an epoxy-terminated adduct of an epoxy resin and a diene rubber or a conjugated diene/nitrile rubber. This adduct is suitably prepared in the reaction of a polyepoxide, a compound having an average of more than one epoxy group as described hereinbefore, with a carboxy-functional conjugated diene rubber or a conjugated diene/nitrile rubber. The diene rubber is a polymer of a conjugated diene monomer such as butadiene and isoprene. Butadiene rubbers are preferred. Conjugated diene/nitrile rubbers are copolymers of a conjugated diene and an ethylenically unsaturated nitrile monomer, of which acrylonitrile is the most preferred one. When a conjugated diene/nitrile rubber is used, at least one such rubber present in the composition contains less than 30 weight percent polymerized unsaturated nitrile, and preferably no more than 26 weight percent polymerized unsaturated nitrile. The rubber also contains terminal groups that will react with an epoxide to form a covalent bond thereto. Preferably, the rubber contains from 1.5, more preferably from 1.8, to 2.5, more preferably to 2.2, of such terminal groups per molecule, on average. Carboxyl-terminated rubbers are preferred. The rubber is preferably

a liquid at room temperature, and preferably has a glass transition temperature of less than -25°C, preferably from -30 to -90°C. The molecular weight (M_n) of the rubber is suitably from 2000 to 6000, more preferably from 3000 to 5000. Suitable carboxyl-functional butadiene and butadiene/acrylonitrile rubbers are commercially available from Noveon under the tradenames Hycar[®] 2000X162 carboxyl-terminated butadiene homopolymer and Hycar[®] 1300X31 carboxyl-terminated butadiene/acrylonitrile copolymer. A suitable amine-terminated butadiene/acrylonitrile copolymer is sold under the tradename Hycar[®] 1300X21. Examples of nitrile rubbers are Hycar[®] 1300X8, Hycar[®] 1300X13, Hycar[®] 1300X9, Hycar[®] 1300X18 and Hycar[®] 1300X31 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymers, all commercially available from Noveon.

The conjugated diene or conjugated diene/nitrile rubber is formed into an epoxy-terminated adduct by reaction with an excess of a polyepoxide. A wide variety of polyepoxide compounds such as cycloaliphatic epoxides, epoxidized novolac resins, epoxidized bisphenol A or bisphenol F resins, butanediol polyglycidyl ether, neopentyl glycol polyglycidyl ether or flexible epoxy resins can be used, but generally preferred on the basis of cost and availability are liquid or solid glycidyl ethers of a bisphenol such as bisphenol A or bisphenol F. Halogenated, particularly brominated, resins can be used to impart flame retardant properties if desired. For forming the adduct, liquid epoxy resins (such as Bisphenol A-based epoxy resin, DER 331, available from The Dow Chemical Company) are especially preferred for ease of handling in making the adduct. Typically, the rubber and an excess of the polyepoxide are mixed together with a polymerization catalyst such as a substituted urea or phosphine catalyst, and heated to a temperature of 100 to 250°C in order to form the adduct. Preferred catalysts include phenyl dimethyl urea and triphenyl phosphine. Preferably, enough of the polyepoxide compound is used that the resulting product is a mixture of the adduct and free polyepoxide compound.

The epoxy adhesive composition further contains a heat-activated curing agent. Preferably, that heat-activated curing agent is a nitrogen-containing heat-activated curing agent sometimes referred to as a latent curing agent. The curing agent (b) used in the new compositions may be any substance that remains inert towards epoxide resins below a certain "threshold" temperature, which is usually at least 80°C, and preferably at least 100°C or above, but reacts rapidly to effect curing once that threshold temperature has been exceeded. Such materials are well known and commercially available and include boron

trichloride/amine and boron trifluoride/amine complexes, dicyandiamide, melamine, diallylmelamine, guanamines such as acetoguanamine and benzoguanamine, aminotriazoles such as 3-amino-1,2,4-triazole, hydrazides such as adipic dihydrazide, stearic dihydrazide, isophthalic dihydrazide, semicarbazide, cyanoacetamide, and aromatic polyamines such as
5 diaminodiphenylsulphones. The use of dicyandiamide, isophthalic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide and 4,4'-diaminodiphenylsulphone is particularly preferred.

The adhesive composition useful in the invention can further contain other additives that are common in the adhesive art. Other customary additives which the mixtures according to the invention can contain are plasticizers, extenders, fillers and
10 reinforcing agents, for example, coal tar, bitumen, textile fibers, glass fibers, asbestos fibers, boron fibers, carbon fibers, mineral silicates, mica, powdered quartz, hydrated aluminum oxide, bentonite, wollastonite, kaolin, silica aerogel or metal powders, for example, aluminum powder or iron powder, and also pigments and dyes, such as carbon black, oxide colors and titanium dioxide, fire-retarding agents, thixotropic agents, flow control agents,
15 such as silicones, waxes and stearates, which can, in part, also be used as mold release agents, adhesion promoters, antioxidants and light stabilizers.

The epoxy resin or epoxide resin used in the invention is used in sufficient amount to give the desired adhesive and strength properties. Preferably, the epoxy resin is used in an amount of 30 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, more
20 preferably 40 parts per hundred parts of the adhesive composition or greater, and most preferably 50 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. The epoxy resin is preferably used in the amount of 80 parts per hundred parts of adhesive composition or less, more preferably 70 parts of epoxy resin per hundred parts of adhesive composition or less, and most preferably 60 parts per hundred parts of adhesive composition or less.

25 Preferably the rubber-modified epoxy resins are used in an amount of 0 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, and more preferably 5 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, and most preferably 10 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. The rubber-modified epoxy resin is used in 25 parts per hundred parts of adhesive composition or less, more preferably 20 parts per
30 hundred parts of adhesive composition or less, and more preferably 15 parts per hundred of adhesive compositions or less. The curing agent is used in sufficient amount to cure the composition. Preferably, the curing agent is used in an amount of 0 parts per hundred parts

of adhesive composition or greater, more preferably 3 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, and most preferably 5 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. The curing agent is preferably used in amount of 15 parts per hundred parts of adhesive composition or less, more preferably 10 parts per hundred parts of adhesive composition or less, and most preferably 8 parts per hundred parts of adhesive composition or less.

Fillers are used in sufficient amount to provide the desired rheological properties. Preferable fillers are used in an amount of 0 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, more preferably 5 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, and most preferably 10 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. The fillers are present in an amount of 25 parts per hundred parts of adhesive composition or less, more preferably 20 parts per hundred parts of adhesive composition or less, and most preferably 15 parts per hundred parts of adhesive composition or less.

The toughening agent is present in sufficient amount to improve the performance of adhesive compositions containing it under dynamic load. Preferably, the toughening agents of the invention are present in an amount of 5 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, preferably 7 parts per hundred parts of adhesive composition or greater and most preferably 10 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. Preferably, the toughening agent is present in an amount of 35 parts per hundred parts of adhesive composition or less, preferably 25 parts per hundred parts of adhesive composition or less and more preferably 20 parts per hundred parts of adhesive composition or less.

The adhesive composition further comprises a catalyst for the cure of the reaction. Any suitable catalyst for an epoxy curing reaction may be used. Epoxy catalysts are present in sufficient amount to catalyze the curing reaction when exposed to temperatures at which the latent curing agent begins the cure. Among preferred epoxy catalysts are ureas such as p-chlorophenyl-N,N-dimethylurea (Monuron), 3-phenyl-1,1-dimethylurea (Phenuron), 3,4-dichlorophenyl-N,N-dimethylurea (Diuron), N-(3-chloro-4-methylphenyl)-N',N'-dimethylurea (Chlortoluron), tert-acryl- or alkylene amines like benzyldimethylamine, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, piperidine or derivatives thereof, imidazole derivatives, in general C₁-C₁₂ alkylene imidazole or N-arylimidazols, such as 2-ethyl-2-methylimidazol, or N-butylimidazol, 6-caprolactam, a preferred catalyst is

2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol integrated into a poly(p-vinylphenol) matrix (as described in European patent EP 0 197 892). Preferably, the catalyst is present in the adhesive composition in the amount of 0 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, more preferably 0.3 parts per hundred parts of adhesive composition or greater, and
5 most preferably 0.5 parts per hundred parts of adhesive composition or greater. Preferably, the epoxy curing catalyst is present in an amount of 2 parts per hundred parts of adhesive composition or less, more preferably 1.5 composition parts per hundred parts of adhesive or less, and most preferably 1.3 parts per hundred parts of adhesive composition or less.

Preferably, the adhesive composition has a viscosity of 150 Pa.s or less, more
10 preferably 100 Pa.s or less at 45°C. Preferably, the compositions have a viscosity of 20 Pa.s. or greater at 45°C, and most preferably 30 Pa.s. or greater at 45°C.

The adhesive composition can be applied by any techniques well known in the art. It can be applied by extruding it from a robot into bead form on the substrate, it can be applied using mechanical application methods such as a caulking gun, or any other
15 manual application means, it can also be applied using a swirl technique. The swirl technique is applied using an apparatus well known to one skilled in the art such as pumps, control systems, dosing gun assemblies, remote dosing devices and application guns. Preferably, the adhesive is applied to the substrate using a streaming process. What is meant by applying by a streaming process means spraying a bead at a distance, nozzle to
20 substrate, of 3 to 10 mm, using pressures of 50 to 300 bar, speeds of 200 to 500 mm/s, application temperatures from 20°C to 65°C and nozzle diameter of 0.5 to 1.5 mm. Equipment known to those skilled in art can be used for applying the adhesive via a steaming process and include pumps, control systems, dosing gun assemblies, remote dosing devices and application guns. Generally, the adhesive is applied to one or both substrates.
25 The substrates are contacted such that the adhesive is located between the substrates to be bonded together. Thereafter, the adhesive composition is subjected to heating to a temperature at which the heat curable or latent curing agent initiates cure of the epoxy resin composition. Generally, this temperature is 80°C or above, more preferably 100°C or above. Preferably, the temperature is 220°C or less, and more preferably 180°C or less.

30 The adhesive of the invention can be used to bond a variety of substrates together including wood, metal, coated metal, aluminum, a variety of plastic and filled plastic substrates, fiberglass and the like. In one preferred embodiment, the adhesive is used

to bond parts of automobiles together or parts to automobiles. Such parts can be steel, coated steel, aluminum, coated aluminum, plastic and filled plastic substrates.

The adhesive composition once cured preferably has an e-modulus of 1200 MPa as measured according to the following tests. Preferably the e-modulus is 1400 MPa or greater. Preferably, the cured adhesive demonstrates a tensile strength of 30 MPa or greater, more preferably 35 MPa or greater, and most preferably 40 MPa or greater. Preferably, the adhesive demonstrates an elongation of 3 percent or greater, more preferably 5 percent or greater, and most preferably 9 percent or greater as measured according to DIN EN ISO 527-1. Preferably, the yield point at 45°C is 200 Pa. or greater, more preferably 250 Pa. or greater, and most preferably 300 Pa. or greater measured on a Bohlin viscosimeter and calculated after Casson. Preferably, the lap shear strength of a 1.5 mm thick cured adhesive layer is 15 MPa or greater, more preferably 20 MPa or greater, and most preferably 25 MPa or greater measured according to DIN EN 1465. Preferably, the impact peel strength at room temperature of the cured adhesive is 15 N/mm or greater, more preferably 20 N/mm or greater, and most preferably 30 N/mm or greater measured according to ISO 11343.

Molecular weights as quoted herein are weight average molecular weights measured according to GPC analysis using mixed polystyrene as column material, THF as diluent and linear polystyrene as standard at 45°C.

20 Examples

The following examples are included for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of the claimed invention. Unless otherwise stated, all percentages and parts are on a weight basis.

Preparation of Toughener A

25 A 6000 (Mw) molecular weight trifunctional polyether polyol (polypropylene oxide based) was poured into a vessel. 11.1 g of hexamethylene diisocyanate was added and the mixture was heated up to 60°C. Then 0.02 g dibutyltin-dilaurate was added. An exothermic reaction started, and the temperature increases up to 80-90°C. Stirring was continued until reaction was completed. After the mixture was cooled down to 60°C, 13.5 g 30 2-allylphenol was added. The solution was stirred at 80°C for 30 minutes.

Preparation of Toughener B

66.6 g of Polytetrahydrofuran having a molecular weight of approximately 2000 (Mw) were preheated at 90°C. The resulting liquid was then poured into a vessel and 20.7 g of bisphenol A and 0.3 g of trimethylolpropane were added. The resulting
5 suspension was heated up to 140°C and stirred until all bisphenol A was dissolved. After the mixture was cooled down to 60°C, 12.3 g hexamethylene diisocyanate were added. The mixture was stirred to homogeneity. Then 0.02 g dibutyltin-dilaurate was added. An exothermic reaction was starting, followed by an increase of temperature between 20 and 30°C up to 90°C. The solution was cooled and stirred for 1 hour to finish the reaction.

10 Preparation of Toughener C

64.2 g of a 6000 (Mw) molecular weight trifunctional polyether polyol (polypropylene oxide based) was poured into a vessel. 9.5 g of hexamethylene diisocyanate is added, and the mixture was heated up to 60°C. Then 0.02 g dibutyltin-dilaurate was added. An exothermic reaction started, and the temperature increases up to 80-90°C.
15 Stirring was continued until reaction is completed. The mixture was cooled down to 60°C and 26.3 g 3-(n-penta-8'-decenyl)phenol was added. The solution was stirred at 80°C for 30 minutes.

Preparation of the Adhesive

12.5 elastomer modified bisphenol F based epoxy prepolymer, 53.6 g a
20 diglycidyl ether of bisphenol A liquid epoxy resin having an epoxy equivalent weight of approx. 360 (Mw), 12.5 g toughener A, B, or C, were mixed in a laboratory planetary mixture at room temperature for 30 minutes. Then 1.2g Glycidyl ester of a saturated mono carboxylic acid, 0.7g glycidyl silyl ether were added and the mixture is stirred at room temperature for another 30 minutes. Then 9.9 g of surface modified fumed silica and 2.9 g
25 polyvinyl butyral were added and stirred at room temperature for 15 minutes. At the end 5.7 g dicyanamide and 0.6 g of Tris(2,4,6-dimethylaminomethyl)phenol in a polymeric matrix were added, and the mixture is stirred for 10 minutes at room temperature. All mixing steps were performed under vacuum.

The adhesive compositions prepared were tested for a variety of properties.
30 Those tests were: lap shear strength (1.5 mm CRS 1403, oil 5103S) according DIN EN

1465, impact peel strength (1.0 mm CRS 1403, oil 5103S) according ISO 11343, Young modulus, elongation and shear strength according DIN EN ISO 527-1.

The results of the testing on the inventive products and comparative products are included in the following table.

Toughener	Standard Toughener ¹	Toughener A	Toughener B	Toughener C
Mw	72200	51000	49900	34500
Mn	32400	24300	25600	31200
polydispersity	2.2	2.1	1.9	1.1
Viscosity at 40°C [Pas]	900	60	610	9
Viscosity at 60°C [Pas]	240	20	180	3
Viscosity at 80°C [Pas]	80	10	60	1

Formulation with:	Standard Toughener	Toughener A	Toughener B	Toughener C
Lap Shear strength [MPa]	28	28	26	27
Impact Peel Strength [N/mm]	41	29	39	30
Young Modulus [MPa]	1600	2100	2200	2100
Tensile strength [MPa]	32	47	51	47
Elongation [%]	approx. 10	9	9	6
Viscosity [Pas]	200		30	20
Yield Stress [Pa]	80		480	460

¹ Refers to an adhesive as prepared using RAM 965 toughener available from Vantico made according to Example 16 of Mülhaupt U.S. Patent 5,278,257.

5

Adhesives using tougheners B and C of the invention were tested for streaming on an Intec machine at the following speeds: 150-400 mm per second using a temperature at the nozzle of 40-65°C and a pressure of from 50 to 200 bar. The thread

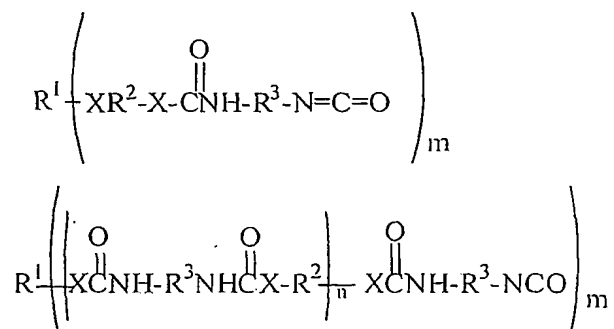
behavior and squeezability were judged to be excellent. The adhesives were applied in a bead of 15 mm x 0.4 mm size to a metal substrate.

WHAT IS CLAIMED IS:

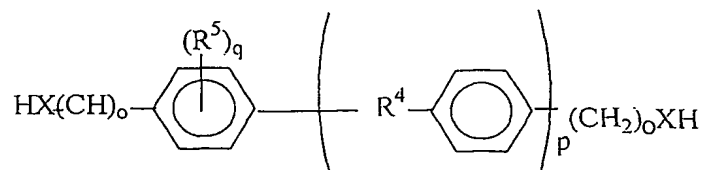
1. A composition comprising :
 - A. one or more epoxy resins;
 - B. one or more rubber modified epoxy resins;
 - 5 C. one or more toughening compositions comprising the reaction product of one or more isocyanate terminated prepolymers and one or more capping compounds having one or more bisphenolic, phenolic, benzyl alcohol, aminophenyl or, benzylamino moieties wherein the reaction product is terminated with the capping compound;
 - 10 D. one or more curing agents and one or more catalysts for epoxy resins which initiates cure at a temperature of 100°C or greater; and
 - E. optionally; fillers, adhesion promoters, wetting agents and rheological additives useful in epoxy adhesive compositions;

wherein the adhesive composition has a viscosity at 45°C of 20 Pa.s to 400 Pa.
- 15 2. The composition of Claim 1 wherein the monoaromatic phenol, amine, phenyl, benzylamino or benzyl alcohol group of the capping compound contains one aromatic moiety and one aliphatic substituent on the aromatic ring which does not interfere in the reaction of the amino or hydroxyl groups with an isocyanate groups.
3. The composition according to Claim 1 wherein the isocyanate terminated

20 prepolymer corresponds to one of the formulas



and the capping compound corresponds to the formula



wherein

R^1 is independently in each occurrence a C_{2-20} m-valent alkyl moiety;

R^2 is independently in each occurrence a polyether chain;

5 R^3 is independently in each occurrence an alkylene, cycloalkylene or mixed alkylene and cycloalkylene moiety;

R^4 is a direct bond or an alkylene, carbonyl, oxygen, carboxyloxy or amido moiety;

R^5 is independently in each occurrence an alkyl, alkenyl, alkyloxy or aryloxy moiety with the proviso that if $p=1$ then $q=0$;

10 X is O or $-\text{NR}^6$ with the proviso that X is O where p is 1; and that where p is 0, X is O in at least one occurrence;

R^6 is independently in each occurrence hydrogen or alkyl;

m is independently in each occurrence a number of 1 to 6;

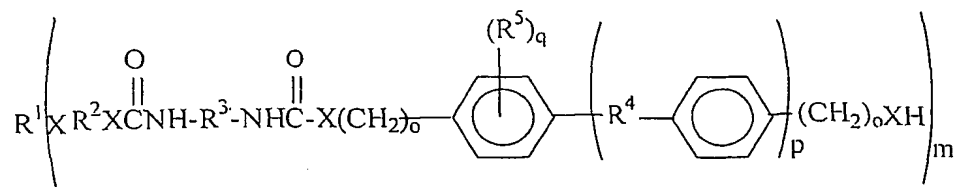
n is independently in each occurrence a number of 1 or greater;

15 o is independently in each occurrence 0 or 1 if p is 0, and 0 if p is 1;

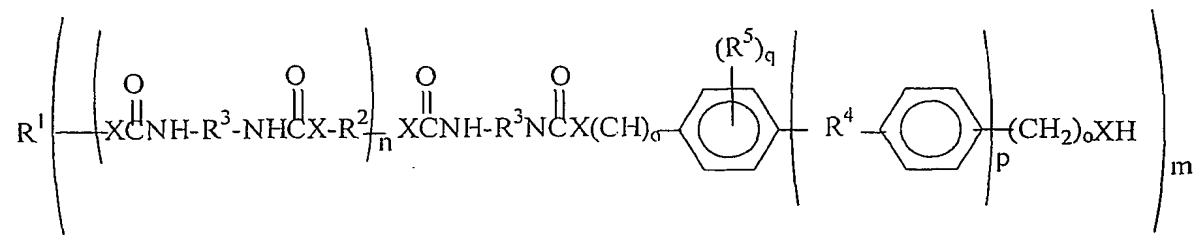
p is independently in each occurrence 0 or 1;

q is independently in each occurrence a number of from 0 to 1.

4. A composition according to Claim 3 wherein the toughening composition corresponds to one of the formulas



or



wherein

5 R^1 is independently in each occurrence a C_{2-20} m valent alkyl moiety;

R^2 is independently in each occurrence a polyether chain;

R^3 is independently in each occurrence an alkylene, cycloalkylene or mixed alkylene and cycloalkylene moiety, optionally containing one or more oxygen or sulfur atoms;

R^4 is a direct bond or an alkylene, carbonyl, oxygen, carboxyloxy, or amido moiety;

10 R^5 is independently in each occurrence an alkyl, alkenyl, alkyloxy or aryloxy moiety with the proviso that if $p=1$ then $q=0$;

X is O or $-\text{NR}^6$ with the proviso that X is O where p is 1; that where p is 0, X is O in at least one occurrence;

R^6 is independently in each occurrence hydrogen or alkyl;

15 m is independently in each occurrence a number of 1 to 6;

n is independently in each occurrence a number of 1 or greater;

o is independently in each occurrence 0 or 1 if p is 0, and 0 if p is 1;

p is independently in each occurrence 0 or 1; and

q is independently in each occurrence a number of from 0 to 1.

5. A composition according to Claim 4 wherein

R¹ is independently in each occurrence a 2 to 3 valent C₂₋₈ alkyl moiety;

R² is a polyalkylene polyether chain having a weight average molecular weight of 400 to
5 4000;

R³ is independently in each occurrence a C₂₋₂₀ alkylene, cycloalkylene or mixed alkylene and cycloalkylene moiety;

R⁴ is a C₁₋₂₀ straight or branched chain alkylene moiety;

R⁵ is independently in each occurrence C₁₋₂₀ alkyl, C₂₋₂₀ alkenyl, C₁₋₂₀ alkoxy or
10 C₆₋₂₀ aryloxy moiety with the proviso that where p is 0, R⁵ is a C₁₋₂₀ alkyl moiety;

R⁶ is independently in each occurrence hydrogen or C₁₋₄ alkyl moiety;

m is independently in each occurrence 2 to 4;

n is independently in each occurrence 1 to 3;

p is independently in each occurrence a number of 0 or 1 and

15 q is 0 or 1.

6. A method of bonding two or more substrates together which comprises
applying to one or more substrates an adhesive according to the method of Claim 1;

contacting the substrates with the adhesive located between the one or
more substrates and

20 heating the adhesive to a temperature at which the adhesive composition
cures.

7. A method of applying an adhesive composition comprising applying to a
substrate a stream of an adhesive according to any one of Claims 1 to 5]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/021659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J163/00 C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08L C09L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 278 257 A (MUELHAUPT ROLF ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) column 1, line 17 - line 19 column 4, line 1 - line 18 column 14, line 41 - column 15, line 2 column 18, line 3 - line 46 claims 1,5,12 column 19, line 46 - line 68 column 20 - column 21; examples 1-6; table 1	1-7
X	DE 198 58 921 A1 (HENKEL TEROSON GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) claims 1,9,12-16 page 6, line 50 - page 7, line 44	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mill, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/021659

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5278257	A	11-01-1994	BR 8804345 A 21-03-1989
		CA 1330143 C 07-06-1994	
		DE 3864484 D1 02-10-1991	
		EP 0308664 A1 29-03-1989	
		JP 1090233 A 06-04-1989	
		JP 2632194 B2 23-07-1997	
		KR 9701714 B1 14-02-1997	
DE 19858921	A1	21-06-2000	AT 277117 T 15-10-2004
		AU 1975700 A 12-07-2000	
		BR 9916372 A 18-09-2001	
		CA 2355611 A1 29-06-2000	
		CN 1330684 T 09-01-2002	
		CZ 20012245 A3 14-11-2001	
		DE 59910606 D1 28-10-2004	
		WO 0037554 A1 29-06-2000	
		EP 1155082 A1 21-11-2001	
		HU 0104671 A2 28-03-2002	
		JP 2002533511 T 08-10-2002	
		PL 349508 A1 29-07-2002	
		SK 8632001 A3 06-11-2001	
		TR 200101730 T2 22-10-2001	
		US 6776869 B1 17-08-2004	
		ZA 200104980 A 18-09-2002	